

⑫ 特許公報(B2)

平4-3777

⑬ Int.Cl.⁴

C 08 L 53/02
A 61 M 5/315
C 08 L 25/04
91/00
C 09 K 3/10

識別記号

LLY
LDX
LSJ

片内整理番号

7142-4J
7603-4C
8416-4J
6770-4J
9159-4H

⑭ 公告 平成4年(1992)1月24日

発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 シリンジ用熱可塑性ガスケット

⑯ 特 願 昭61-199010

⑰ 公 開 昭63-56551

⑱ 出 願 昭61(1988)8月27日

⑲ 昭63(1988)3月11日

⑳ 発 明 者 秋 山 義 邦 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

㉑ 発 明 者 岸 本 泰 志 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

㉒ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉓ 代 理 人 弁理士 渡辺 一雄

審 査 官 柿 崎 良 男

1

2

㉔ 特許請求の範囲

1 (a) 少なくとも2個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAを有し、ポリマー鎖末端が該重合体ブロックAで構成され、さらに少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする中間重合体ブロックBとから成るブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体 100重量部

(b) パラフィン系オイル 30~300重量部

(c) ポリスチレン系樹脂 10~200重量部

から成るエラストマー材料を成形したシリンジ用熱可塑性ガスケット。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、圧縮永久歪、反撥弾性、弾動性および安全性に優れ、かつ熱可塑性を有するシリンジ用ガスケットに関するものである。

(従来の技術)

従来、シリンジ用ガスケットは、天然ゴム、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム等を素練りして、これに充填剤および補強剤としてのカーボンブラック、オイル、加硫促進剤、硫黄その他助剤を添加して混練し、ロールによりシート化したものをガスケット金型に供給し加熱、加圧し

て加硫した後、金型からガスケットが複数個連結した成形体を取り出し、この成形体を打ち抜くことにより個々のガスケットに切り離すことにより得られていた。このガスケットは、打ち抜きバリ工程等によって付着したゴム片および異物を除去するためにさらに洗浄され、次いでシリンジ外筒との摺動性を良くするため、シリコーンの塗布が施されていた。

この様に、従来のガスケットは加硫物を主体とするため成形体を得るまでに複雑な工程を経るため、大がかりな設備を必要とし、添加剤の調整管理および製造時に人手を多く必要としたので高価かつ生産性の悪いものであった。特に、ガスケット用プレス金型での加硫工程は熱可塑性ポリマーの射出成形時の射出成形時間約10~30秒と比べ加硫時間が約10分前後であり長時間を要し、必然的に生産性を制限するものであった。これに加えて、この加硫方法で得られるガスケットは不要なバリ部分が多く、加硫物であるため再利用できず経済的にもロスが多い製造方法であった。

また、この方法で得られるガスケットは製造中に硫黄、加硫促進剤等が添加されているため、注射液等の薬液および血液と接触した場合、薬液中および血液の中にこれらの添加物が溶出する恐れが

あるばかりでなく、静摩擦係数、動摩擦係数が大きく摺動性が悪いためシリコン油等の潤滑剤のコーティングを必要とした。さらに、このガスケットは使い捨てた後、廃棄処理において燃焼させると亜硫酸ガスが発生し好ましくなかった。

このため、シリンジ用ガスケットは近年、熱可塑性エラストマーを素材とし、上記に掲げた生産性の改良および安全性の改良を目的にいくつかの提案がなされている。例えば、特開昭55-36236号公報には、オレフィン系熱可塑性エラストマーを射出成形することによって得られるシリンジ用ガスケットが開示されており、さらに特開昭56-53173号公報および特開昭58-25172号公報には、特定の構造を有する水添ブロック共重合体、ポリオレフィンからなる着色可能でかつ射出成形できるエラストマー材料で成形したシリンジ用ガスケットの提案がなされている。

ここで提案されているシリンジ用ガスケットのうち、特定の構造を有する水添ブロック共重合体を含むエラストマー材料で成形したシリンジ用ガスケットは従来の加硫ゴムで成形したものと比べ熱可塑性である特徴を有するためその生産性は改良され、さらに良好な圧縮永久歪を示し優れたゴム弾性を示すものであった。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、この提案で得られるシリンジ用ガスケットはポリプロピレンの如きポリオレフィン樹脂を併用しているため、供している水添ブロック共重合体のいわゆるソフトセグメント部であるエチレンとブチレンとの共重合部分と該ポリオレフィンとの相溶性が良好のため実質的にソフトセグメント領域を硬くする欠点があり、このためシリンジ用ガスケットのゴム弾性（圧縮永久歪）と硬度および摺動特性のバランスはいまだ不十分であり、摺動特性を重要視するとゴム弾性が悪化する傾向にあり、両性能のバランスに優れたシリンジ用熱可塑性ガスケットが実質的に得られないのが現状であった。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、上記した従来の提案で示されるエラストマー成形材料では困難であった問題点を解決すべくなされたものであつて、特に熱可塑性エラストマーとしての成形加工性、リサイクル使用可能性を有しながら、ゴム弾性（圧縮永久歪）に優

れ、かつ優れた摺動特性を有するシリンジ用熱可塑性ガスケットの要望に基づいてなされたものであり、この要望が従来知られていない特定の成分から成る熱可塑性エラストマー材料によつて充分に達成され、ゴム弾性と摺動特性、さらには安全性に優れたシリンジ用熱可塑性ガスケットであることを見出しなされたものである。

すなわち、本発明は、

(a) 少なくとも2個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAを有し、ポリマー鎖末端が該重合体ブロックAで構成され、さらに少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする中間重合体ブロックBとから成るブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体

100重量部

(b) パラフィン系オイル 30~300重量部

(c) ポリスチレン系樹脂 10~200重量部

から成るエラストマー材料を成形したシリンジ用熱可塑性ガスケットを提供するものである。

以下、本発明に関して詳しく述べる。

本発明で(a)成分として用いられる水添ブロック共重合体は、少なくとも2個のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAを有し、ポリマー鎖末端が該重合体ブロックAで構成され、さらに少なくとも1個の共役ジエン化合物を主体とする中間重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加して得られるものであり、例えばA-B-A、(A-B)_nSi、A-B-A-B-A、等の構造を有するビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加されたものである。この水添ブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物を5~60重量%、好ましくは10~50重量%含み、さらにブロック構造について言及すると、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAが、ビニル芳香族化合物重合体ブロックまたは、ビニル芳香族化合物を50重量%を超え好ましくは70重量%以上含有するビニル芳香族化合物と水素添加された共役ジエン化合物との共重合体ブロックの構造を有しており、そしてさらに、水素添加された共役ジエン化合物を主体とする中間重合体ブロックBが、水素添加された共役ジエン化合物重合体ブロック、または水素添加された共役ジエン化合物を50重量%を超え好ましくは70重量%以上含有する水素添加共役ジエン化

物とビニル芳香族化合物との共重合体ブロックの構造を有するものである。また、これらのビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックA、水素添加された共役ジエン化合物を主体とする中間重合体ブロックBは、それぞれの重合体ブロックにおける分子鎖中の水素添加された共役ジエン化合物またはビニル芳香族化合物の分布がランダム、テーパード（分子鎖に沿ってモノマー成分が増加または減少するもの）、一部ブロック状またはこれらの任意の組合せで成つていてもよく、該ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックおよび該水素添加された共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックがそれぞれ2個以上ある場合は、各重合体ブロックはそれぞれが同一構造であつてもよく、異なる構造であつてもよい。

水添ブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-第3ブチルスチレン等のうちから1種または2種以上が選択でき、中でもスチレンが好ましい。また水素添加された共役ジエン化合物を構成する水添前の共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1・3-ペンタジエン、2・3-ジメチル-1・3-ブタジエン等のうちから1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組合せが好ましい。そして、水添される前の共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックは、そのブロックにおけるマイクロ構造を任意に選ぶことができ、例えばポリブタジエンブロックにおいては、1・2-ビニル結合が20~50%、好ましくは25~45%である。

また、上記した構造を有する本発明に供する水添ブロック共重合体の数平均分子量は5000~100000、好ましくは10000~80000、更に好ましくは30000~50000の範囲であり、分子量分布（重量平均分子量（ \overline{M}_w ）と数平均分子量（ \overline{M}_n ）との比（ $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ）は10以下である。さらに水添ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組合せのいずれであつてもよい。

これらのブロック共重合体の製造方法としては上記した構造を有するものであればどのような製造方法で得られるものであつてもかまわない。例えば、特公昭40-2798号公報に記載された方法に

より、リチウム触媒等を用いて不活性溶媒中でビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体を合成し、次いで、例えば特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、あるいは特開昭59-133203号公報および特開昭60-79005号公報に記載された方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加して、本発明に供する水添ブロック共重合体を合成することができる。その際ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の共役ジエン化合物に基づく脂肪族二重結合は少なくとも80%を水素添加せしめ、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックを形態的にオレフィン性化合物重合体ブロックに変換させることができる。また、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAおよび必要に応じて共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBに共重合されているビニル芳香族化合物に基づく芳香族二重結合の水素添加率については特に制限はないが、水素添加率を20%以下にするのが好ましい。該水添ブロック共重合体中に含まれる未水添の脂肪族二重結合の量は、赤外分光光度計、核磁気共鳴装置等により容易に知ることができる。

つぎに、本発明の1b成分として供することのできるパラフィン系オイルは、得られるシリンジ用ガasketの硬度を調整し、柔軟性を付与するのに有用である。ここで供するパラフィン系オイルに流動パラフィンと呼ばれるものが使用でき、石油の潤滑油留分に含まれる芳香族炭化水素やイオウ化合物等の不純物を無水硫酸や発煙硫酸で除去し、精製された飽和炭化水素からなる無色透明、無味、無臭のオイルであり、日本薬局方（J.P.）、食品添加物規格、化粧品原料基準および紫外吸光度試験（260~350nm）等に合格した流動パラフィンが使用できる。

また本発明では1b成分として、上述した流動パラフィンのほかに、FDA（米国食品医薬品局）で認可されている石油系の軟化剤も有用である。

このパラフィン系オイルの使用量は、1b成分の水添ブロック共重合体100重量部あたり、30~300重量部であり、好ましくは50~150重量部である。300重量部を越えた配合のものは、オイルのブリードアウトを生じやすく、最終製品に粘着性を与えるおそれがあり好ましくなく、さらに機械的強

度も低下せしめ好ましくない。また30重量部未満の配合では、柔軟性付与および経済性の点からも好ましくない。

つぎに、本発明の(c)成分として用いるポリスチレン系樹脂は、成形時の加工法を改良するほかに、得られるシリンジ用ガスケットの硬度を調整するために用いられる。このポリスチレン系樹脂は公知のポリオレフィン系樹脂を添加する方法と比べ得られるシリンジの硬度が柔らかくなる特徴を有している。ここで供するポリスチレン系樹脂は、公知のラジカル重合法、イオン重合法で得られるものが好適に使用でき、その数平均分子量は5000~500000、好ましくは10000~200000の範囲から選択でき、分子量分布〔重量平均分子量 (\overline{M}_w) と数平均分子量 (\overline{M}_n) との比 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) は5以下のものが好ましい。具体的には例えば、ポリスチレン、ゴム補強されたポリスチレン、ポリ α -メチルスチレン、ポリp-第3ブチルスチレンおよびスチレン含量60重量%以上のスチレン-ブタジエンブロック共重合等であり、これを2種以上用いてもかまわない。また同様に、これらポリマーを構成する単量体の混合物を重合して得られる共重合体であってもかまわない。

上記した(c)成分の配合量は、成分(a)の水添ブロック共重合体100重量部に対して10~200重量部の範囲で好適に選ぶことができ、中でも15~100重量部が好ましい。200重量部を超えた配合では、得られるシリンジ用ガスケットの硬度が高くなりすぎてゴム弾性(圧縮永久歪)が悪化し好ましくない。これは、シリンジ用ガスケットがシリンジ外筒とガスケットとの間に隙間を生じないように、ガスケットは通常シリンジ外筒の内径より少し大きな外径で成形するため、ゴム弾性を有していなければシリンジへの挿入ができず200重量部以上の配合ではこのゴム弾性を保持することができないためである。また、10重量部未満の配合では、得られるシリンジ用ガスケットのゴム弾性は良好なものの、成形時の加工性およびシリンジ外筒に挿入された時のガスケットの摺動特性が悪化し、好ましくない。

上記に挙げた本発明に供することができる(a)~(c)成分のほかに、必要に応じて本発明のシリンジ用ガスケットの成分として添加可能なものは、ヒンダードアミン系光安定剤、紫外線吸収剤、酸化

防止剤、無機充填剤、着色剤、シリコンオイル等を挙げることができ、さらにポリオレフィン系樹脂、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、プロピレン/ α -オレフィン共重合体等の添加もできる。

そして、本発明のシリンジ用ガスケットの素材として活用できる熱可塑性エラストマーの製造方法は、上記した(a)~(c)成分および必要に応じて添加可能な成分を、例えば一軸押出機、二軸押出機、ロール、パンパリーミキサー、ブラベンダー、ニーダー等の各種加熱式混練機を用いて溶融混練することによって容易に得ることができる。ここで得られた熱可塑性エラストマーはさらにシリンジ用ガスケットの金型を備えた射出成形機に供給し、短時間で射出成形しシリンジ用ガスケットを得ることができる。また射出成形品の不用品バリ、ランナー部、およびスプール部は熱可塑性エラストマーであるため、リサイクル成形が可能であり、再度シリンジ用ガスケットの素材として利用できるメリットを有する。

(発明の効果)

本発明によって得られるシリンジ用ガスケットは、従来にない特定の成分から成る熱可塑性エラストマー材料を用いているため、シリンジ用ガスケットとして要求されるゴム弾性(圧縮永久歪)と摺動特性のバランスが改良されたものとなり、さらに加硫ゴムのように硫黄を含まない熱可塑性エラストマーであるため、ガスケットと接触する薬液または血液中に硫黄の溶出がなく、かつ、亜鉛等の重金属を含まないためその溶出もなく、遊離の硫黄および金属と薬液とが反応することもない。そして、本発明のガスケットは射出成形できるので、成形時間が従来の加硫工程を含むものに比べて大巾に短縮され、成形性もよいので大量生産でき、さらにこのガスケット成形後のランナー部およびスプール部は熱可塑性エラストマーであるため再度射出成形してガスケットに成形できるため原材料の無駄がなく経済的である。

(実施例)

本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明がこれらの実施例により限定されるものではない。

なお、これらの実施例および比較例において、各種の評価に用いられた試験法は以下のとおりで

ある。

(1) 硬度 (—)

JIS-K6301、Aタイプ

(2) 引張強度 (kg/cm²) および伸度 (%)

JIS-K6301、試料は2mm厚のインジェクションシートを用い、試験片は3号形ダンベルを用いた。

(3) 圧縮永久歪 (%)

JIS-K6301、70℃×22時間、25%変形後の歪残率

(4) 摺動特性

添付の図面に示したような構造を有するガスケットを射出成形し、5cc、10ccのシリンジ用ガスケットを得た後シリンジ用押子に装着し、さらにシリンジ外筒に挿入し、該シリンジ押子の初動および摺動時の荷重 (g) を測定した。

添付した図面において、第1図の斜線部で表わした部分は、ガスケット全体の断面を示し、熱可塑性エラストマーで成形された中空孔5を有する円柱体1からなっている。この円柱体の先端2は円錐形をなし、またこの円柱体1の外周面は2つの環状リブ3、4を有している。また、第2図はこのガスケットの円柱体中空孔5にシリンダー用押子6の先端部7を装着したものである。

また、配合した各成分は以下のとおりである。

(1) <成分 (a-1)>

ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンの構造を有し、結合スチレン量25重量%、数平均分子量147000、分子量分布1.05、水添前のポリブタジエン部の1・2-ビニル結合量が41%、水添率99%の水添ブロック共重合体を特開昭59-133203号公報に記載されたTi系水添触媒を用いて合成し (a-1) 成分とした。

<成分 (a-2)>

(ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン)-Siの構造を有し、結合スチレン量18重量%、数平均分子量139000、分子量分布1.43、水添前のポリブタジエン部の1・2-ビニル結合量が35%、水添率99%の水添ブロック共重合

体を特開昭60-79005号公報に記載されたTi系水添触媒を用いて合成し (a-2) 成分とした。

<成分 (a-3)>

ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンの構造を有し、結合スチレン量33重量%であるKraton-G1651(シエル化学社製) を (a-3) 成分とした。

(2) <成分 (b)>

10 松村石油精製流動パラフィン; スモイルP-350(動粘度 (37.8℃) 75.5cst、ナフテン成分37%、パラフィン成分63%)

(3) <成分 (c)>

15 旭化成工業精製ポリスチレン樹脂、スタイロン-685(MFR(200℃) 3g/10分)

実施例1~3、比較例1~3

水添ブロック共重合体として、成分 (a-1)、(a-2)、(a-3) を用い、表1に示す各成分をヘンシェルミキサーで混合し、50mm径の二軸押出機にて220℃の条件下で熔融混練して熱可塑性エラストマーのペレットを得た。なお比較例では、ポリスチレン樹脂の替りに、アイソタクチックポリプロピレン (旭ポリプロM-1600; 旭化成社製) を使用した。ここで得た熱可塑性エラストマーのペレットを用い、5cc、10ccのシリンジ用ガスケットの金型を備えた射出成形機にて、190℃~220℃の温度設定下でシリンジ用ガスケットを成形した。そして、ここで得られたガスケットが装着したシリンジ用押子をポリプロピレン製のシリンジ外筒に挿入し、5ccおよび10ccのシリンジを作成した。一方、物性測定用テストピース作成のため150mm×150mm×2mm(厚さ)の平板金型を備えた射出成形機にて190℃~220℃の設定温度下で射出成形した。

35 ここで得たシリンジおよびテストピースを用いて各種性能テストを実施し、結果を表1に載せた。

この結果から、本発明のシリンジ用ガスケットは、ポリプロピレン樹脂を用いた比較例と比べ、硬度が軟らかく圧縮永久歪に優れるにもかかわらず、摺動特性に優れることが判明した。

表

1

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
組成 (重量部)	(a)成分	(a-1) 100	(a-2) 100	(a-3) 100	(a-1) 100	(a-2) 100	(a-3) 100
	(b)成分	80	25	70	80	25	70
	(c)成分	20	42	56	0	0	0
	ポリプロピレン	0	0	0	20	42	56
物性	硬度(JIS-A)〔-〕	35	78	63	49	88	83
	引張強度〔kg/cm ² 〕	155	265	194	165	250	186
	伸度〔%〕	890	780	810	900	740	800
	圧縮永久歪(70℃× 22HRS)〔%〕	32	36	37	38	41	44
シリンジ 摺動特性	5cc.	初動値(g)	178	150	161	190	153
		摺動値(g)	79	59	57	88	57
	10cc.	初動値(g)	149	126	133	162	129
		摺動値(g)	69	50	54	89	56

実施例 4～6

水添ブロック共重合体として(a-1)成分を用い、表2に示す各成分を実施例1～3と同様の方法で成形し、シリンジ用ガスケットおよびテストピースを得た。このものの物性および摺動特性

を測定し表2に載せた。

この結果から、本発明の範囲内にあるシリンジ用ガスケットは摺動特性およびゴム弾性に優れることが判明した。

表

2

		実施例 4	実施例 5	実施例 6	
組成 (重量部)	(a)成分	(a-1) 100	(a-2) 100	(a-3) 100	
	(b)成分	86	100	150	
	(c)成分	43	125	43	
	タルク	57	160	185	
	カーボンブラック	5	5	5	
物性	硬度(JIS-A)〔ー〕		55	90	54
	引張強度〔kg/cm ² 〕		134	121	87
	伸度〔%〕		780	660	860
	圧縮永久歪(70℃× 22HRS)〔%〕		36	60	34
シリンジ 摺動特性	5cc.	初動値 (g)	156	110	157
		摺動値 (g)	59	52	58

13

14

			実施例 4	実施例 5	実施例 6
	10cc.	初動値 (g)	130	104	129
		摺動値 (g)	52	48	55

実施例 7

水添ブロック共重合体として (a-1) 成分を 100重量部、流動パラフィン (スモイル P-350) を 120重量部、ポリスチレン (スタイロン-685) を 40重量部を実施例 1~3 で示した方法により加熱混練し、熱可塑性エラストマーを得た。これをさらに射出成形機でシリンジ用ガスケットに成形し、第十改正日本薬局方の輪液用ゴム栓試験法に準じて材質および溶出物試験を行なった。この結果を表 3 に載せた。

この結果から、本発明のシリンジ用ガスケットは基準をクリアーするものであることが判明した。

表 3

試験項目		本発明	基準
カドミウム		検出せず	—
鉛		検出せず	1.0ppm以下
溶出物試験	性状	異常なし	—
	あわだち	1分以内	3分以内
	PH	0.1	1.0
	重鉛	検出せず	0.5ppm

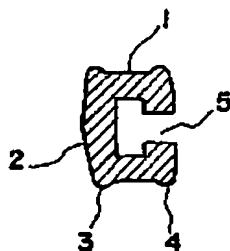
試験項目	本発明	基準
過マンガン酸カリウム還元性物質 (ml)	0.5	2.0
蒸発残留物 (mg)	0.1	1.0
紫外線吸収スペクトル	0.01	0.2以下

15 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の実施例および比較例で供した熱可塑性エラストマーで射出成形して得たシリンジ用ガスケット部の一例の断面図である。斜線部分がガスケット全体を示す。第 2 図は、第 1 図のガスケットにシリンジ用押子を装着した一例の断面図である。

1 ; ガスケット構造の円柱体、2 ; ガスケット用柱体の円錐形先端、3 および 4 ; 環状リブ、5 ; シリンジ用押子を装着するための中空孔、6 ; シリンダー用押子、7 ; シリンダー押子先端部。

第 1 図



第 2 図

